

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/062479 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C22B 34/32, 5/04, C21B 15/02, C22B 1/244

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00164

(22) Date de dépôt international :
20 janvier 2003 (20.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/00678 21 janvier 2002 (21.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
DELACHAUX S.A. [FR/FR]; 119, avenue Louis Roche,
F-92230 Gennevilliers (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LIEBAERT,
Philippe [FR/FR]; 208, rue de la Cloyère, F-59230 Rosult
(FR).

(74) Mandataires : MARTIN Jean-Jacques etc.; Cabinet
Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF METALLIC ELEMENTS OF HIGH PURITY SUCH AS CHROMES

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ELEMENTS METALLIQUES DE PURETE ELEVEE TEL QUE LE CHROME

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of metal or metal-alloy elements of high purity, in particular chromes, characterised in comprising the following method steps: production of a metal or a metal alloy with non-metallic inclusions essentially comprising basic metal oxides, aggregation of the metal or the alloy with a reducing agent to form briquettes or tablets, treatment of the briquettes or tablets under vacuum such that the reducing agent reacts with the inclusions without significant sublimation of the metal or the metals of the alloy and removal of a surface layer from the briquettes or tablets. Applicable in the production of mechanical pieces made from super-alloys.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'éléments en métal ou en alliage métallique pureté élevée, en particulier de chromes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à - élaborer un métal ou un alliage métallique ayant des inclusions non métalliques comprenant essentiellement des oxydes du métal de base; - agglomérer le métal ou l'alliage avec un réducteur pour former des briquettes ou pastilles; - traiter les briquettes ou pastilles sous vide pour que le réducteur réagisse sur les inclusions sans sublimation substantielle du métal ou des métaux de l'alliage; et - éliminer une couche de surface des briquettes ou pastilles. Application à la fabrication de pièces mécaniques en super-alliages

WO 03/062479 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'ELEMENTS METALLIQUES DE PURETE ELEVEE TEL
QUE LA CHROME

L'invention concerne un procédé de fabrication de métaux ou d'alliages métalliques de pureté élevée, en particulier de chrome métallique.

Les industries exigent de plus en plus de métaux et d'alliages métalliques de pureté élevée pour la fabrication de pièces métalliques.

La demanderesse a décrit dans le document EP-0 102 892 un procédé permettant de fabriquer différents métaux et alliages, notamment du chrome, avec une pureté élevée. Ce procédé comprend des étapes consistant à :

a) élaborer un métal ou un alliage métallique dont les inclusions non métalliques sont essentiellement des oxydes du métal de base,

b) broyer le métal ou l'alliage métallique ainsi obtenu et agglomérer le métal ou l'alliage métallique broyé avec un agglomérant et un agent réducteur pour former des boulets, et

c) soumettre les boulets à un traitement réducteur sous vide dans des conditions réglées de pression et de température pour que l'agent réducteur réagisse sur les inclusions non métalliques et qu'il n'y ait pas de sublimation substantielle du métal ou des métaux de l'alliage traités.

Ce procédé permet par exemple d'obtenir sans difficulté un produit contenant au plus 300 à 400 ppm d'oxygène total sous forme de 200 à 300 ppm d'alumine environ contenant 100 à 150 ppm d'oxygène et environ 500 ppm au maximum d'oxyde de chrome non réduit contenant environ 150 ppm d'oxygène. Il s'agit par conséquent d'un chrome de pureté élevée qui permet d'élaborer des super-alliages utilisables en particulier dans la fabrication des parties nobles des turbo-moteurs aéronautiques.

Ce procédé a donné et donne encore toute satisfaction.

Toutefois, il existe aujourd'hui une demande pour des métaux et alliages métalliques de pureté encore plus élevée.

Un but de l'invention est donc de fournir des métaux et alliages métalliques de pureté améliorée.

A cet effet, on prévoit selon l'invention un procédé de fabrication d'éléments en métal ou en alliage métallique, comprenant les étapes consistant à :

- élaborer un métal ou un alliage métallique ayant des inclusions non métalliques comprenant essentiellement des oxydes du métal de base ;
- agglomérer le métal ou l'alliage avec un réducteur pour former des éléments ;
- traiter les éléments sous vide pour que le réducteur réagisse sur les inclusions ; et
- éliminer une couche de surface des éléments.

La demanderesse a en effet constaté de façon surprenante que l'élimination de la couche superficielle accroissait la pureté d'ensemble des éléments. Ce résultat apparaît paradoxal puisque l'élimination superficielle ne peut pas avoir d'effet sur la composition du cœur des éléments. Cependant, il peut s'expliquer par le fait que la concentration en impuretés est plus élevée à la périphérie de l'élément qu'en son centre. L'élimination superficielle emporterait donc une plus forte proportion des impuretés. Il s'avère ainsi que cette étape d'élimination, notamment par tribofinition, se révèle techniquement très avantageuse. En outre, elle permet d'améliorer l'aspect du produit.

Le procédé selon l'invention pourra en outre présenter au moins l'une quelconque des caractéristiques suivantes :

- l'élimination comprend une abrasion,
- 5 - le procédé comprend une tribofinition,
- l'élimination est effectuée au moyen d'une enceinte vibrante,
- la couche éliminée a une épaisseur comprise entre 0,01 et 0,5 mm,
- 10 - le métal est choisi parmi le chrome, le titane, le vanadium, le molybdène, le manganèse, le niobium, le tungstène, et le nickel, et l'alliage comprend l'un au moins des métaux précédents et/ou le bore,
- l'alliage est un ferroalliage,
- 15 - l'étape d'élaboration met en œuvre une réaction aluminothermique entre au moins un oxyde métallique et de l'aluminium divisé,
- la réaction est déséquilibrée par un défaut en aluminium par rapport à la quantité d'aluminium nécessaire à une réaction complète pour faire en sorte
- 20 que le métal ou l'alliage contienne des inclusions non métalliques réductibles constituées principalement par des inclusions de l'oxyde métallique de base,
- après l'agglomération, les éléments sont étuvés,
- 25 notamment à une température comprise entre 200 et 230°C,
- on réalise le traitement réducteur dans un four à vide, et
- après le traitement réducteur, on refroidit le produit en atmosphère neutre.
- 30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description suivante d'un mode préféré de mise en oeuvre.

Dans cet exemple, il s'agit de fabriquer du chrome métallique de pureté élevée par une réaction aluminothermique déséquilibrée. Elle met en œuvre principalement les quatre étapes a), b), c) et d) suivantes.

Etape a)

On introduit dans un creuset aluminothermique, garni d'une matière réfractaire, de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) du bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et de l'aluminium divisé. L'oxyde de chrome est avantageusement un produit du commerce ayant une granulométrie comprise entre 0 et 15 μm , tandis que l'aluminium divisé et le bichromate de potassium sont constitués par des grains inférieurs à 1 mm.

L'oxyde de chrome et le bichromate de potassium sont présents dans les proportions stœchiométriques de la réaction aluminothermique, tandis que l'aluminium est présent avec un défaut par rapport à la proportion stœchiométrique de la réaction aluminothermique classique. Ce défaut d'aluminium peut représenter de 0,5 à 8 % en poids, de préférence de 2 à 5 % en poids, de la quantité stœchiométrique.

Ces trois constituants sont pesés et mélangés soigneusement puis la réaction est initiée dans le creuset de façon appropriée. La température de la réaction atteint rapidement une valeur d'environ 2200°C et, à l'issue de la réaction, on recueille le métal au fond du creuset, et un laitier surnageant.

Etape b)

Le chrome métallique provenant de l'étape a) est broyé dans un broyeur à chocs constitué avantageusement

par un broyeur à haute énergie du type à marteaux (marteaux mobiles contre marteaux fixes) jusqu'à obtention d'une poudre fine passant entièrement à travers un tamis de 500 μm et ne passant pas à travers un tamis de 77 μm .

Dans le présente exemple, le broyage est un broyage épurant qui produit une ventilation, c'est-à-dire un certain débit d'air de balayage. Le débit d'air peut être réglé volontairement pour accentuer, si on le désire, l'effet épurateur. De même, cet effet épurateur peut être complété par l'élimination par tamisage ou toute autre séparation sélective des particules les plus fines du produit broyé où se retrouvent concentrées la quasi totalité des inclusions non métalliques libérées par le broyage.

La poudre de chrome épurée ainsi obtenue est ensuite mélangée intimement avec un réducteur et un agglomérant. Ce dernier est avantageusement constitué par un mélange de bakélite et d'un liant organique tel que le furfuraldéhyde. Celui-ci a pour but de faciliter l'agglomération à froid, la bakélite dissoute dans le liant formant colle à froid, ainsi que la polymérisation ultérieure de la bakélite à chaud. Bien entendu, on peut utiliser d'autres agglomérants thermodurcissables et d'autres solvants. Le réducteur, quant à lui, est avantageusement constitué par du noir de carbone venant en complément du carbone de la bakélite.

Les quantités respectives de ces produits sont variables mais sont globalement ajustées, avec un léger excès, à la teneur résiduelle en oxygène du produit broyé. A titre d'exemple, le mélange réducteur/agglomérant peut être constitué de 0,1 % de bakélite, 0,3 % de furfuraldéhyde et de 0,05 à 0,2 % de

noir de carbone, ces pourcentages étant rapportés au poids du produit broyé.

Le mélange obtenu est mis en forme de boulets ou de pastilles au moyen d'une presse à compacter classique, telle qu'une presse à bouleter à roues tangentes ou une presse à pastiller. Après agglomération, le mélange est étuvé à la température adéquate (200 à 230°C environ) pour éliminer le liant organique et polymériser la bakélite qui forme liant et donne de la tenue aux boulets ou aux pastilles.

Il faut cependant remarquer que la température d'étuvage doit être limitée au minimum nécessaire afin d'éviter toute oxydation du produit.

15 Etape c)

Les boulets ou pastilles obtenus à l'étape précédente sont alors soumis à un traitement réducteur à 1100°-1400°C, sous vide poussé de l'ordre de 133.10^{-4} Pa.

Au début du cycle de chauffage sous vide, la bakélite se décompose à une certaine température en laissant un squelette carboné qui s'ajoute au noir de carbone introduit comme réducteur dans le mélange. Une fois arrivé à la température de traitement, ce carbone réagit sur l'oxygène du Cr_2O_3 restant dans le produit mais pratiquement pas sur l'oxygène de l'alumine Al_2O_3 .

On ramène le vide dans le four de traitement à 133.10^{-4} Pa par balayage contrôlé par un gaz non oxydant ou réducteur, tel que l'hydrogène, qui a pour particularité de n'être pratiquement pas soluble dans le chrome solide.

Du fait des vides relativement faibles et des températures relativement basses imposées par la sublimation du chrome, le traitement peut demander

plusieurs heures pour atteindre une réaction quasiment complète.

Etape d)

5 Au cours de cette étape ultérieure, on élimine par abrasion légère une couche superficielle des boulets. Cette étape est mise en œuvre en l'espèce par tribofinition. Pour cela on utilise une machine de tribonifition constituée d'un bol revêtu, qui est mis en
10 vibration par l'intermédiaire de moteurs à balourd. Sous l'effet des vibrations, les boulets s'érodent les uns contre les autres.

La tribofinition dure 10 minutes environ. La couche abrasée a une épaisseur située entre 0,01 et 0,5 mm.

15 Non seulement cette étape contribue à améliorer l'esthétique des boulets par effet de polissage, mais en outre elle élimine une grande quantité d'impuretés.

Les impuretés éliminées sont principalement O₂, N₂.

La demanderesse s'est livrée à des expériences sur
20 30 paires d'échantillons de boulets de chrome. Elle a mesuré la teneur générale en atomes d'oxygène, d'azote et de carbone dans un échantillon de chaque paire n'ayant pas subi la tribofinition. Elle a fait les mêmes mesures sur l'autre échantillon de chaque paire après
25 tribofinition de ce dernier. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

	O	N	C	
Avant tribofinition	391	36	184	(1)
Après tribofinition	360	30	180	(2)
Différence	31	6	4	(3)

Dans ce tableau, « O », « N » et « C » représentent les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone.

Les valeurs indiquées mesurent la qualité des composants en partie par million.

5 Les lignes (1) et (2) donnent des valeurs moyennes sur les échantillons respectivement sans et avec tribofinition. La ligne (3) donne la différence entre les lignes (1) et (2).

10 On voit que le gain en moyenne est de 31 ppm sur l'oxygène (soit 8%), et de 7 ppm sur l'azote (soit 16%). En revanche, il est plus faible sur le carbone.

L'étape de tribofinition permet donc d'accroître la pureté des boulets.

15 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation préféré décrit ci-dessus.

Ainsi, l'étape a) peut être conduite autrement que par aluminothermie, par exemple par silicothermie ou bien par réduction au four électrique, pour obtenir un métal ou un alliage comprenant des inclusions non métalliques oxydées du métal de base.

20 Pour la silicothermie, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, la fabrication de ferrochrome ou de chrome métal par réduction avec du silicium métal ou du silicio-chrome, ainsi que la fabrication de ferro-tungstène ou de ferro-molybdène par réduction avec un ferro-silicium à haute teneur ou du silicium métal.

25 Pour la réduction au four électrique, on peut citer, à titre d'exemple non limitatif, la fabrication de ferro-vanadium au four électrique, suivie d'une aluminothermie.

30 L'étape d'élimination peut être mise en œuvre par d'autres moyens que la tribofinition, par exemple par polissage, émerissage, microbillage, ou sablage.

De même l'étape a) peut être conduite autrement que par aluminothermie, par exemple par silicothermie ou bien par réduction au four électrique, pour obtenir un métal ou un alliage comprenant des inclusions non métalliques oxydées du métal de base.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'éléments en métal ou en alliage métallique, caractérisé en ce qu'il comprend les
5 étapes consistant à :

- élaborer un métal ou un alliage métallique ayant des inclusions non métalliques comprenant essentiellement des oxydes du métal de base ;
- agglomérer le métal ou l'alliage avec un
10 réducteur pour former des éléments ;
- traiter les éléments sous vide pour que le réducteur réagisse sur les inclusions ; et
- éliminer une couche de surface des éléments.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
15 ce que l'élimination comprend une abrasion.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend une tribofinition.

4. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'élimination est effectuée au moyen d'une enceinte vibrante.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce la couche éliminée a une épaisseur comprise entre 0,01 et 0,5 mm.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le chrome, le titane, le vanadium, le molybdène, le manganèse, le niobium, le tungstène, et le nickel et que l'alliage comprend l'un au moins des métaux
30 précédents et/ou le bore.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alliage est un ferroalliage.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape d'élaboration met en œuvre une réaction aluminothermique entre au moins un oxyde métallique et de l'aluminium divisé.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la réaction est déséquilibrée par un défaut en aluminium par rapport à la quantité d'aluminium nécessaire à une réaction complète pour faire en sorte que le métal ou l'alliage contienne des inclusions non métalliques réductibles constituées principalement par des inclusions de l'oxyde métallique de base.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, après l'agglomération, les éléments sont étuvés, notamment à une température comprise entre 200 et 230°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement réducteur dans un four à vide.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, après le traitement réducteur, on refroidit le produit en atmosphère neutre.

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C22B34/32 C22B5/04 C21B15/02 C22B1/244

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C22B C21B C21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 102 892 A (DELACHAUX C) 14 mars 1984 (1984-03-14) cité dans la demande page 7 -page 14; revendications 1-15	1-12
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1974-74939V XP002215605 & JP 49 040232 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 15 avril 1974 (1974-04-15) abrégé	1-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bombeke, M

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>WO 01 13969 A (BIO SMART LTD ;KIM JI SOON (KR); HAN KI SUK (KR); KANG SEUNG BAIK) 1 mars 2001 (2001-03-01) page 5, ligne 19 - ligne 23 page 6, ligne 22 - ligne 25 -----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/00164

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0102892	A	14-03-1984	FR 2531978 A1	24-02-1984
			AT 24205 T	15-12-1986
			DE 3368288 D1	22-01-1987
			EP 0102892 A1	14-03-1984
			JP 1779369 C	13-08-1993
			JP 2061531 B	20-12-1990
			JP 59056540 A	02-04-1984
			US 4504310 A	12-03-1985
			ZA 8305957 A	25-04-1984
JP 49040232	A	15-04-1974	JP 1022283 C	25-11-1980
			JP 55010680 B	18-03-1980
WO 0113969	A	01-03-2001	KR 2001018844 A	15-03-2001
			AU 6736400 A	19-03-2001
			WO 0113969 A1	01-03-2001